

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-012545

(43)Date of publication of application : 16.01.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/027

H01L 21/3065

(21)Application number : 09-063756

(71)Applicant : MOTOROLA INC

(22)Date of filing : 03.03.1997

(72)Inventor : MARACAS GEORGE N

LEGGE RONALD N

GORONKIN HERBERT

DWORSKY LAWRENCE N

(30)Priority

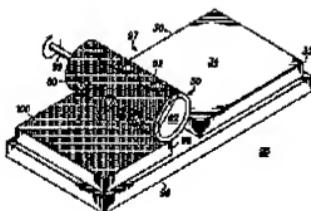
Priority number : 96 608022 Priority date : 04.03.1996 Priority country : US

(54) APPARATUS AND METHOD FOR FORMING PATTERN ON SURFACE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a pattern which is reproducible on a large-area surface with a high cost efficiency.

SOLUTION: An apparatus 95 has a large-area stamp 50 for forming a self-aggregated monomolecular layer(SAM) of a molecular species on the surface of a resist layer 32, formed on the surface of a work 30. This stamp 50 has an elastomer layer 52 with mechanical structures buried therein to reinforce the stamp 50 and deform it to thereby control a stamped pattern. This method comprises forming the resist layer 32 on the surface of the work 30, forming the SAM on the surface 34 of the resist layer 32, etching the resist layer 32, and etching or plating the surface of the work 30.



(10)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-12545

(43)公開日 平成10年(1998)1月16日

(51)Int.Cl.
H 01 L 21/027
21/302

識別記号

序内整理番号

F 1

H 01 L 21/30
21/302

5 6 1

H

技術表示箇所

審査請求 本願求 請求項の数5 FD (全9頁)

(21)出願番号 特願平9-63756
(22)出願日 平成9年(1997)3月3日
(31)優先権主張番号 6 0 8 0 2 2
(32)優先日 1996年3月4日
(33)優先権主張国 米国(US)

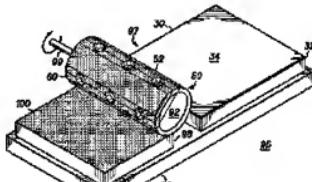
(71)出願人 390000597
モトローラ・インコーポレイテッド
MOTOROLA INCORPORATED
アメリカ合衆国イリノイ州シャンバーグ、
イースト・アルゴンクイン・ロード1303
(72)発明者 ジョージ・エス・マラカス
アメリカ合衆国アリゾナ州フェニックス、
イースト・ビッグホーン・アベニュー2613
(72)発明者 ロナルド・エヌ・レジー
アメリカ合衆国アリゾナ州スコッツデール、イースト・エル・ニド・レーン3744
(74)代理人 弁理士 大賀 達介 (外1名)
最終頁に続く

(54)【発明の名稱】 表面上にバターニングを行う装置および方法

(57)【要約】

【課題】 対象物(30)の表面にバターニングを行う装置(95)および方法を提供する。

【解決手段】 焼窯(95)は、対象物(30)の表面上に形成された、レジスト物質層(32)の表面(34)上に、分子量(38)の自己集合单分子層(36)(SAM)を形成するための大面積スタンプ(50)を含む。大面積スタンプ(50)は、エラストマ層(52)を含み、その中に鏡面的構造体(68, 80)が埋め込まれている。鏡面的構造体(68, 80)は、大面積スタンプ(50)を補強し、それを変形してスタンプされるパターンを制御する。本発明の方法は、対象物(30)の表面上にレジスト物質層(32)を形成する段階 大面積スタンプ(50)を用いてレジスト物質層(32)の表面(34)上にSAM(36)を形成する段階 レジスト物質層(32)にエッチングを行う段階、およびその後に対象物(30)の表面にエッチングまたはメッキを施す段階から成る。



(3)

特開平10-12545

4

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、マイクロエレクトロニクス素子、センサ、および光学素子の分野に関し、更に特に半導体、1平方インチ以上の大面积を有する大面积の表面にバーニングを行う装置方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】表面にミクロンまたはサブミクロン構造をバーニングする(エッチングまたはメッキ)従来技術の方法は、フォトマスクライフ、電子ビーム、リソグラフィ、およびX線リソグラフィのような、照射式リソグラフィ法(irradiative lithography method)を含む。これらの方法はどれも皆時間がかかり、しかもコストが高く保守にも多大の費用を要する機器を必要とする。また、従来の照射式リソグラフィ方法において使用される機器では、大きな面積の素子を形成するのに容易ではない。かかる問題によるバーニングは小さな面積に限られており、大きな面積の素子を製造する場合、小さな面積のバーニングを組み合わせて一体化しなければならない。典型的に、MRSによって生産されているような、パネル・プリンタによって現在バーニングが可能な最大のフィールド(field)の面積は、約12平方インチであり、典型的な半導体用途向けフォトマスクライフ・ステッパーは、約1平方インチの面積のフィールドを有する。

【0003】一例として、電界放出ディスプレイ(Field emission display)は、当技術では既知の電界放出素子のアレイを利用していている。電界放出素子の構造およびその製造方法の一例は、1974年2月5日に特許された、「Field Emission Cathode Structures, Devices Utilizing Such Structures, and Methods of Producing Such Structures」と題する米国特許号第3,789,471号に示されている。この特許の内容は本願でも使用可能である。エミッタ・ウェルを形成し、素子の導体行および導体列をバーニングするためには、従来のフォトマスク法が用いられる。電界放出素子(ディスプレイにおける電界放出素子のアレイ)の寸法は、大きいくばらつく可能性がある。例えば、対角線長さが10.25インチのディスプレイは、最終製品のディスプレイとしては頗る的なものである。入手可能なフォトマスクライフ機器 即ち、ステッパーでは、ディスプレイに必要な素子の寸法を得るために、多数のフィールドのパターンを形成し、これらを組み合わせて一体化しなければならない。各ステッパーには約5百万ドルの費用がかかり、しかも組み合わせプロセスは非常に時間がかかる。

【0004】したがって、ミクロンまたはサブミクロン構造を表面にバーニングする方法において、低コストで保守費用も安い機器を利用し、しかも大面积の素子を迅速に、容易に、かつ再現可能にバーニングすること

により、高いスループットが得られる。改良された方法が必要とされている。

【0005】自己結合单分子層(SAM: self-assembled molecular monolayer)のマイクロ・コンタクト印刷(micro-contact printing)は、当技術では既知である。SAMは、ある種の側体に結合する有効基を有する分子から成り、残りの分子は隣接する分子と相互作用を行って高密度の構造を形成する。現在のマイクロ・コンタクト印刷方法は、信頼性高くあるいは再現可能な表面を印刷することができない。この従来技術における欠陥は、表面領域が約1平方インチより大きな大面积の表面の印刷において、最も著しいものとなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の全体としての目的は、コスト効率が高く、再現可能な、大面积の表面にバーニングを行う方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、対象物(article)の表面にバーニングを行う装置および方法を提供する。この装置は、対象物の表面上に形成された、レジスト物質層の表面上に、分子種の自己結合单分子層(SAM)を形成するための大面積スタンプを含む。大面積スタンプは、エラストマ層を含み、その中に機械的構造体が埋め込まれている。機械的構造体は、大面積スタンプを補強し、それを変形してスタンプされるパターンを制御する。本発明の方法は、対象物の表面上にレジスト物質層を形成する段階、大面積スタンプを用いてレジスト物質層の表面上にSAMを形成する段階、レジスト物質層にエッチングを行う段階、およびその後に対象物の表面にエッチングまたはメッキを施す段階から成る。

【0008】

【発明の実施の形態】まず図1ないし図6を参照すると、本発明による表面バーニング方法の一実施例を実施することによって形成される、中間構造が示されている。図1には、対象物30、レジスト物質層32、および自己結合单分子層形成分子種(self-assembled monolayer-forming molecular species)38の自己結合单分子層(SAM)38が示されている。バーニングすべき対象物30の表面上に、まずレジスト物質層32を形成することによって、対象物30にバーニング(エッチングまたはメッキ)を行う。次に、SAM38をレジスト物質層32の外面34上に形成する。SAM38は、SAM形成分子種38によって規定された第1の所定パターンを有し、外面34の露出領域は第2の所定パターンを規定する。SAM38に対しては不活性なエッチャントを用いて、外面34の露出領域にエッチングを行う。図1に概略的に示すように、SAM形成分子種38は2つの部分を含む。即ち、レジスト物質層32の外面34に結合する第1の官能基40と、高密度層を形成

(4)

特開平10-12545

5

する第2の省略番号4である。高密度層は、エッチャントがSAM3 6の下に位置する外表面3 4の部分を攻撃するのを物理的および/または化学的に阻止することができる。エッチャントは、図1において矢印で示すように、外表面3 4の露出領域を攻撃する。第1エッチング工程によって得られる構造を図2に示す。図2では、矢印を描くことによって、第2エッチャントの作用を示している。対象物3 0内に第2の所定パターンをエッチングするため、レジスト物質層3 2に対しては不活性なエッチャントを選択する。この第2エッチング工程に先立ち、荷重溶剤を用いてSAM3 6を除去することができる。第2エッチング工程の結果を図3に示す。あるいは、図5に示すように、図2の構造をエッチングする代わりに、対象物3 0の表面の露出領域上に、メッキ物質4 4をメックル化することも可能である。その後、レジスト物質層3 2を除去すれば、第2の所定パターンを有するメッキ物質4 4が対象物3 0の表面に残ることになる。メックル化4 4は液体と呼ばれる。

【0009】レジスト物質層3 2およびSAM形分子種3 8は、SAM3 6の適切な結合能および耐エッチング性が得られるように選択する。加えて、レジスト物質層3 2は、対象物3 0の表面に対して十分な接着性がなければならない。適切な組み合わせとしては、チタン、アルミニウム、金、クロム、ニッケル、鋼、および銀から成る群から選択した金属で形成したレジスト物質層3 2を含む。SAM形分子種3 8はヘキサデカンエチオール(hexadecanethiol)のようなアルキルオキシアルキル(alkylthioether)を含む。別の可能なレジスト/SAMの組み合わせは、チタン、アルミニウム、ニッケル、鋼、およびクロムから成る群から選択した金属で形成するか、あるいは二酸化シリコン、酸化アルミニウム、および塗装シリコンから成る群から選択した蒸気で形成したレジスト物質層3 2を含み、この場合、SAM形分子種3 8はアルキルトリクロロシラン(alkyltrichlorosilane)を含む。異なる別の可能なレジスト/SAMの組み合わせは、二酸化シリコン、酸化アルミニウム、または塗装シリコンのような誘導体で形成したレジスト物質層3 2を含み、SAM形分子種3 8は、この組み合わせではアルキルシロキサン(alkylsiloxane)を含む。SAM形分子は、販売業者から容易に入手可能である。これらは液体状で販売され、典型的に研究室でマイクロ・モル濃度(molar concentration)に希釈される。典型的な溶液は、エタノールおよびクロロフィルムであるが、他の溶液も可能である。

【0010】次に図7を参照すると、本発明による大面积スタンプ5 0の実験例の等価図が示されている。大面积スタンプ5 0を利用して、レジスト物質層3 2の外表面3 4上にSAM3 6を印刷し、層3 2の下に位置する対象物に対するバーナーニングを可能とする。大面积スタンプ5 0は、第1対向面5 4と第2対向面5 6を有す

る。可塑性物質層5 2を含む。第1対向面5 4はレリーフ(relief)5 8を含み、このレリーフ5 8は、複数の押込6 2(溝、孔、または開口とも呼ぶ)と、これら複数の押込6 2の間に位置する複数の接触面6 0とを有する。第1対向面5 4は、1平方インチよりも大きな表面積を有する。多くのマイクロエレクトロニクス素子が今日ではミクロンまたはサブミクロン構造を含む。そのような構造を形成するために、押込6 2は、0.1ないし1 000ミクロンの範囲の寸法Dを有する。他の用途では、寸法Dは1 000ミクロンよりも大きい。可塑性物質層5 2は、ポリジメチルシロキサン・エラストマー(polydimethylsiloxane elastomer)のような弹性物質で作られる。これは由来Comingから購入することができる。

【0011】次に図8を参照すると、複数の接触面6 0によって規定された第1の所定パターンが描かれている。また、図9には、押込6 2によって規定された第2の所定パターンが描かれている。

【0012】次に図10を参照すると、図7の大面积スタンプ5 0を形成するための、本発明によるスタンプ铸造原型(stamp-casting master)6 4の等価図が示されている。スタンプ铸造原型6 4は、レリーフ5 8の構体である。相対レリーフ6 6を有する。硬化性液体、即ち、可塑性物質層5 2の液体先駆体(Fluid precursor)を注入する。即ち、スタンプ铸造原型6 4の相対レリーフ6 6と接触させる。次に、硬化性液体を硬化させ、これによって大面积スタンプ5 0を形成する。その後、大面积スタンプ5 0をスタンプ铸造原型6 4から取り出す。

【0013】大面积スタンプ5 0を利用して、レジスト物質層3 2の外表面3 4にSAM3 6を被覆する。本発明による対象物表面にバーナーニングを行なう方法の一実験例では、まず、上述の溶剤約1升を含むSAM形分子種3 8を溶解する溶剤の接触面5 0を温めることによって、SAM3 6をレジスト物質層3 2の外表面3 4上に形成する。溶剤は、複数の接触面6 0から蒸発する。

次に、大面积スタンプ5 0とレジスト物質層3 2の外表面3 4との位置合わせを行い、対象物3 0のバーナーニングを対象物3 0上に適切に位置付け、適用可能であれば、対象物3 0上に予め存在するいずれかのパターンに対して、所定の配向でバーナーニングを行う。この後、複数の接触面6 0を外表面3 4と接触させる。次に、大面积スタンプ5 0を除去し、SAM3 6を残す。SAM形分子種3 8は図1の所定パターンを有し、外表面3 4の露出領域は第2の所定パターンを有する。次いで、SAM3 6に対しては不活性なエッチャントを用いて、外表面3 4の露出領域にエッチングを行う。例えば、レジスト物質層3 2がアルミニウムを含み、SAM形分子種3 8がアルキルトリオキソアルキル(alkylthioether)である。このエッチング工程で、後にエッチャントまたはめっきを行う露出現象を対象物3 0の表面に設ける。この後段のエッチャントまたはめ

59

べき工程を実行するために必要な化物質で適切なものは、当業者には既知であろう。上述のように対象物30にバーニングを行った後、続いてレジスト物質層32を除去するか、更にバーニングを施すか、あるいは外側34上に残しておく。対象物30は、エッチングの際に、モールドとして利用することができます。

【0014】バーニングを行う多くの場合において、1平方インチよりも大きな表面領域を有する面のバーニングを作り。大面積スタンプ50を利用すれば、表面全体に同時にバーニングが可能であり、これによつて、従来技術の大面積バーニング方法では必要な、組合せワセロセスを回避することができる。このようなタイプの用途では、そして本発明によれば、大面積スタンプ50の最細部は、バーニングする表面の表面積に少なくとも等しい面積を有する單1対向面5を含む。大面積スタンプ50の可搬性のために、大面積スタンプ50は、球部に動かしないように固定されると、それ自身の重量によって垂れ下がる。次に図11を参照すると、下向きの矢印で表されているように、大面積スタンプ50が垂れ下がり、それ自身の重量によって変形した様子が描かれている。また、接合工程の間、複数の接触面60をレジスト物質層32の外側34に接触させるが、可搬性物質層52の中に入道の構造的支持部を設けなければ、スタンピング圧力の空間的のはつきが、第1および第2の所定パターンに形態を生じる原因となる。

【0015】次に図12および図13を参照すると、本発明による大面積スタンプ50の2つの実施例が示かれている。図12の実施例では、硬質のメッシュ、補強ロッド(stiffrod)および/またはインターレース補強ファイバ(interlaced stiff fiber)を含む、補強材(stiffening agent)68を、可搬性物質層52内に配する。補強材68は、第1対向面54からは十分な距離を離して位置付けることにより、第1対向面54の軽軟特性(convouring properties)は補強材68による劣化は生じない。補強材68は、構造的支持部を丸め、大面積スタンプ50の第1および第2の所定パターンを維持する。硬質メッシュ、補強ロッド、およびインターレース補強ファイバは容易に入手可能であり、当技術では一般的に既知の方法によって形成可能である。図13の実施例では、補強材68は、可搬性物質層52内に分散された補強用化物質を含み、第1対向面54の軽軟特性の劣化を招かないよう、第1対向面54から十分な距離を離してある。補強用化物質の選択は、当業者には明白であろう。補強用化物質ならびにそれらを接着性質およびその他の可搬性物質内に分散する技法は、当業者には既知である。

【0016】次に図14および図15を参照すると、本発明による大面積スタンプ50の別の実施例が示されている。この特定実施例では、大面積スタンプ50は、可搬性物質層52の内部に埋め込まれた複数の圧着クリス

タルから成る。複数の圧着構造によって形成されたリング80を含む。大面積スタンプ50の別の実施例では、複数の圧着構造は円盤を形成する。圧着クリスタルのリング80を用いて大面積スタンプ50を変形し、第1および第2の所定パターンの制御および保持を行う。図15に示すように、適切な窓82を大面積スタンプ50に印射することにより、機械的の補正力を加え、大面積スタンプ50を伸張する。図15において、初期パターン84を有し、元々縮正されていない大面積スタンプ86を伸張して、最終パターン90を有する最終的な縮正された大面積スタンプ88を形成する。

【0017】次に図16ないし図18を参照すると、本発明による大面積スタンプ50の別の実施例の構成部品および最終構造が描かれている。この特定実施例では、大面積スタンプ50は、図17に示すように、外側94を有する硬質のシリンドラ92を含む。可搬性物質層52の第2外側56を、硬質シリンドラ92の外側94に回着させることによって、可搬性物質層52を硬質シリンドラ92に取り付ける。この特定実施例では、層52は、部分的に外側54を覆ってもよく、あるいは硬質シリンドラ92の周囲全体にわたって連続的に回着してもよく、硬質シリンドラ92が繰り返し外側34上を転動する、複数の接触面60が連続的にレジスト物質層32の外側34と接触する。

【0018】次に図19を参照すると、レジスト物質層32の外側34に自己集合单分子層36を被着させる。本発明による装置95の実施例が示されている。この特定実施例では、装置95は、対象物30および層32を含む基板97を保持するように設計された、表面を有する支持基板98を含む。また、装置95はスポンジ状基板98も含み、このスポンジ状基板98は、SAM形成分子層36を含着する溶液100で濡和されている。更に、装置95は回転可変な平行移動アーム(translatable arm)99を含み、その端部には、図16に描いた大面積スタンプ50の実施例が配置される。大面積スタンプ50は支持構造96の上に記され、複数の接触面60がスポンジ状基板98とレジスト物質層32の外側34双方の上を駆動し、これらと後続可能となっている。アーム99は、大面積スタンプ50をスポンジ状基板98上に回転させかつ平行移動させ(translate)、複数の接触面60を溶液100で濡らす。次に、大面積スタンプ50を外側34上で駆動させ、複数の接触面60が外側34と物理的に接触することにより、外側34上にSAM36を形成する。

【0019】次に図20を参照すると、レジスト物質層32の外側34に、自己集合单分子層36を被着させる。本発明による装置95の別の実施例が示されている。この装置95の特定実施例はブラシまたはスプレーを含み、これが複数の接触面60の一部を濡らし、一方複数の接触面60の別の部分が外側34と接触して、S

(6)

特開平10-12545

9

10

AM36を形成する。このように、複数の接触面60を溝らし、複数の接触面60を外側34と接触させる工程は、アーム93の作用によって大面積スタンプ50を基板97上を搬動させる際に、同時に実施可能である。

【図10-1】以上、本発明の具体的な実施例について示しかつ説明してきたが、これ以外の変更や改良も当業者には想起されよう。したがって、本発明はここに示した特定形態に限られるものではないと想定されることを望み、本発明の精神および範囲から外れしない全ての変更は特許請求の範囲に含まれることを遺するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】自己集合単分子層を利用して対象物にバターニングを行うプロセスの工程に対応する。対象物および構造を示す横断面図。

【図2】自己集合単分子層を利用して対象物にバターニングを行うプロセスの工程に対応する。対象物および構造を示す横断面図。

【図3】自己集合単分子層を利用して対象物にバターニングを行うプロセスの工程に対応する。対象物および構造を示す横断面図。

【図4】自己集合単分子層を利用して対象物にバターニングを行うプロセスの工程に対応する。対象物および構造を示す横断面図。

【図5】自己集合単分子層を利用して対象物にバターニングを行うプロセスの工程に対応する。対象物および構造を示す横断面図。

【図6】自己集合単分子層を利用して対象物にバターニングを行うプロセスの工程に対応する。対象物および構造を示す横断面図。

【図7】本発明による大面積スタンプの実施例を示す等幅図。

【図8】図7の大面積スタンプの押触面によって規定される第1の所定パターンを示す平面図。

【図9】図7の大面積スタンプの押込によって規定される第2の所定パターンを示す平面図。

【図10】本発明によるスタンプ铸造原理の一実施例を示す等幅図。

【図11】本発明による大面積スタンプの別の実施例を示す等幅図。

【図12】本発明による大面積スタンプの更に別の実施例を示す等幅図。

* 【図13】本発明による大面積スタンプの更に別の実施例を示す側面図。

* 【図14】本発明による大面積スタンプの更に別の実施例を示す側面図。

* 【図15】電圧源からの電圧印加によって伸縮した図4の実施例の概略平面図。

* 【図16】本発明による大面積スタンプの別の実施例を示す等幅図。

* 【図17】本発明による、硬質シリンド、および図16の大面積スタンプと図18のシリンドとの組み合わせを示す等幅図。

* 【図18】本発明による、硬質シリンド、および図16の大面積スタンプと図18のシリンドとの組み合わせを示す等幅図。

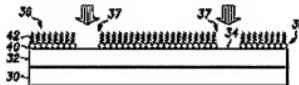
* 【図19】対象物の表面に分子層の自己集合単分子層を被着させる、本発明による装置の実施例を示す等幅図。

* 【図20】対象物の表面に分子層の自己集合単分子層を被着させる、本発明による装置の実施例を示す等幅図。

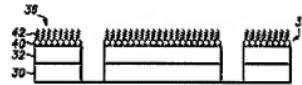
【符号の説明】

- | | |
|-----|----------|
| 30 | 対象物 |
| 32 | レジスト物質層 |
| 38 | 自己集合単分子層 |
| 40 | 第1の官能基 |
| 42 | 第2の官能基 |
| 44 | メッキ物質 |
| 50 | 大面積スタンプ |
| 52 | 可換性物質層 |
| 54 | 第1対向面 |
| 56 | 第2対向面 |
| 58 | リーパー |
| 60 | 接触面 |
| 62 | 押込 |
| 64 | スタンプ铸造原理 |
| 66 | 接着剤 |
| 80 | リング |
| 92 | 硬質シリンド |
| 95 | 底盤 |
| 96 | 支持構造 |
| 97 | 基板 |
| 98 | スピンジ状基板 |
| 本 | 溶液 |
| 100 | |

【図1】



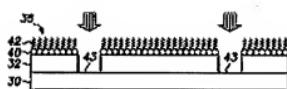
【図3】



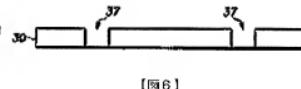
(2)

特開平10-12545

【図2】



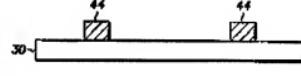
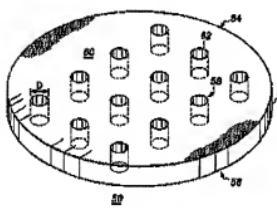
【図4】



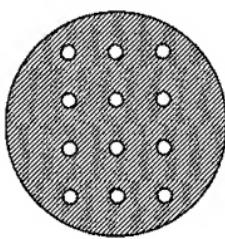
【図6】



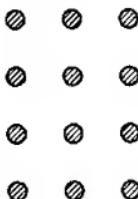
【図7】



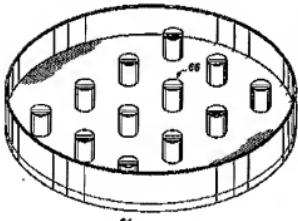
【図8】



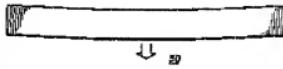
【図9】



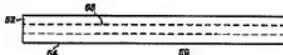
【図10】



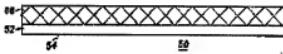
【図11】



【図12】



【図13】



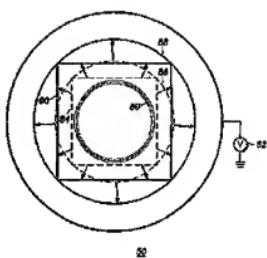
(8)

詩詞平 10-12545

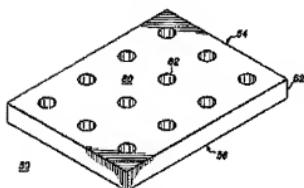
[图14]



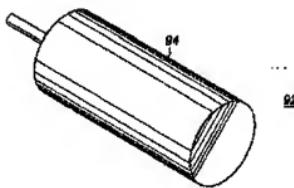
(图 15)



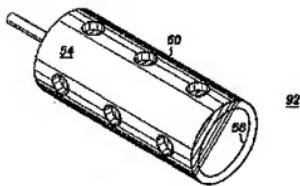
[图 1.8]



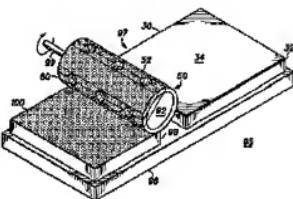
[图17]



[圖 18]



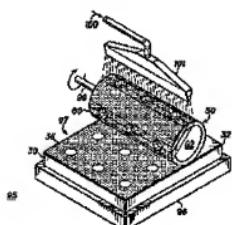
〔圖 19〕



(a)

待開平 10-12545

[图20]



フロントページの流れ

(72)発明者 ハーバート・ゴロンキン
アメリカ合衆国アリゾナ州テンビ、サウス・カチャイナ・ドライブ8623

(72)発明者 ローレンス・エヌ・ドワスキー
アメリカ合衆国アリゾナ州スコットテー
ル、イースト・コチャイズ・ドライブ9638